

## PIEZOELECTRIC CERAMIC COMPOSITION FOR ACTUATOR

**Publication number:** JP2082587 (A)

**Publication date:** 1990-03-23

**Inventor(s):** OSADA TAKAHIRO; NISHIMURA TETSUHIKO

**Applicant(s):** MITSUBISHI CHEM IND

**Classification:**

- **international:** C04B35/49; H01L41/187; H02N2/00; C04B35/49; H01L41/18; H02N2/00; (IPC1-7): C04B35/49; H01L41/187

- **European:**

**Application number:** JP19880233889 19880919

**Priority number(s):** JP19880233889 19880919

**Also published as:**

 JP8000728 (B)

 JP2088057 (C)

### Abstract of **JP 2082587 (A)**

**PURPOSE:** To obtain piezoelectric actuator material suitable for radio frequency driving of several kHz-100kHz by adding MnO<sub>2</sub> with a content not higher than a specific wt.% to perovskite compound having a predetermined composition. **CONSTITUTION:** A main composition is obtained by adding MnO<sub>2</sub> with a content not higher than 1.0wt.% to perovskite compound expressed by a general formula of Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>(Zr<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>)<sub>1-x</sub>/4O<sub>3</sub> (wherein 0.03< x<=0.07 and 0.50< y<=0.65). The composition obtained by adding MnO<sub>2</sub> to the perovskite compound expressed by the general formula has a high piezoelectric distortion constant, a low dielectric constant, a low dielectric loss factor and a high mechanical quality coefficient.; For instance, if the La content (x) is 4mol% and 0.5wt.% of MnO<sub>2</sub> is added, the lateral mode piezoelectric distortion constant d<sub>31</sub> of the composition exceeds 100X10<sup>-12</sup>C/N and, further, its mechanical quality coefficient Q<sub>m</sub> is as large as 2100. Therefore, this composition can be satisfactorily employed as high frequency driving material for the application utilizing resonance such as an ultrasonic motor.

-----  
Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平2-82587

⑬ Int. Cl. 5

H 01 L 41/187  
C 04 B 35/49

識別記号

府内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)3月23日

D

7412-4G

7342-5F

H 01 L 41/18

101 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 アクチュエータ用圧電セラミック組成物

⑯ 特願 昭63-233889

⑯ 出願 昭63(1988)9月19日

⑰ 発明者 長田 卓博	神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 総合研究所内	三菱化成株式会社
⑰ 発明者 西村 哲彦	神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 総合研究所内	三菱化成株式会社
⑰ 出願人 三菱化成株式会社	東京都千代田区丸の内2丁目5番2号	
⑰ 代理人 弁理士 長谷川 一	外1名	

## 明細書

## 1. 発明の名称

アクチュエータ用圧電セラミック組成物

## 2. 特許請求の範囲

一般式  $Pb_{1-x}La_x(Zr,Ti_{1-y})_{1-x+y}O_3$  (但し、  
 $0.03 \leq x \leq 0.07$ ,  $0.50 \leq y \leq 0.65$ ) で示  
 されるペロブスカイト化合物に  $MnO_2$  を 1.0 重量%  
 以下添加したことを特徴とするアクチュエータ用  
 圧電セラミック組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明はアクチュエータ用圧電セラミック組成物に関するものである。ここでアクチュエータとは、圧電逆効果、すなわち電気的エネルギーから機械的エネルギーへの変換作用を用いたものであり、電圧の印加によってミクロンあるいはミクロンアンダーの微少変位を発生させるものであって、ブザーやポンプ、バルブ等の音響、あるいは流量の精密コントロール、半導体製造装置ステッパーなどの精密位置決め、さらには数 kHz ~ 数十 kHz の

高周波振動変位を利用した、例えばドットタイププリンターヘッドアクチュエータ、次世代の小型モータとして注目を浴びている超音波モータなどの応用開発が近年急速に進められている。

本発明は、上述した様な圧電アクチュエータの幅広い応用の中で、特に数 kHz ~ 百 kHz の高周波駆動に適した圧電アクチュエータ用材料を提供するものである。

## (従来技術及びその課題)

従来よりアクチュエータ用圧電材料としては、ジルコン酸チタン酸鉛セラミック組成物 (PZT) が優れた圧電特性を有していることが知られており、使用される用途に応じて種々の改良がなされている。例えばジルコン酸チタン酸鉛の一部を  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  などで置換する方法、 $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ,  $Pb(Co_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  などの複合ペロブスカイト化合物と、固溶体を形成する方法、 $WO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  などの酸化物を添加する方法などにより、アクチュエータ用圧電材料の特性の改善がなされている。

近年、開発が行われた超音波モータなどの様に、圧電アクチュエータ素子を数  $k \sim 100$  kHz 程度の共振周波数で駆動する場合には、共振状態での振幅を大きくし、発熱を抑制する為に高い機械的品質係数 ( $Q_m \geq 1000$ ) を持つことが要求される。従来のアクチュエータ用高  $d$  定数材料（いわゆる Soft 系材料）を用いた場合、 $Q_m$  が低く（数十～百）、共振点において損失が大きい為、入力エネルギーが有効に機械的エネルギーに変換されず、変位が小さくなってしまったり、発熱が激しくなる。Soft 系高  $d$  定数材料は、一般にキューリ温度 ( $T_c$ ) が  $100^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$  と低いので、発熱がキューリ点近傍までに達し、ついには脱分極し、変位を生じなくなる。

又、圧電アクチュエータ素子を非共振状態で数  $k \sim$  数十 kHz の高い周波数で駆動する場合にも、上述の Soft 系材料は、誘電率 ( $\epsilon_{33T} / \epsilon_0$ )、誘電損失 ( $\tan \delta$ ) がともに大きい ( $\epsilon_{33T} / \epsilon_0 \approx 500 \sim 1000$ ,  $\tan \delta \approx 2 \sim 4\%$ ) ので発熱が激しく、上述の理由により脱分極、所望の変位が得られな

い欠点がある。

一方、キューリ温度が高い ( $T_c > 300^\circ\text{C}$ ) いわゆる hard 系材料を用いた場合、誘電率 ( $\epsilon_{33T} / \epsilon_0$ )、誘電損失 ( $\tan \delta$ ) は小さくなるが ( $\epsilon_{33T} / \epsilon_0 \approx 500 \sim 1000$ ,  $\tan \delta \approx 0.1 \sim 1\%$ )、圧電歪定数が大きく低下し、例えば横方向の圧電歪定数  $d_{31}$  が  $50 \times 10^{-12} \text{ C/N}$  程度に低下してしまい、所望の変位を得るには、高い駆動電圧を必要とし、高価な高電圧、高周波駆動用アンプが必要となると云った欠点がある。

以上の様に、圧電アクチュエータを数  $k \sim$  数百 kHz の高い周波数で駆動する場合、圧電歪定数が大きく、例えば横モードの圧電歪定数  $d_{31}$  が  $100 \times 10^{-12} \text{ C/N}$  以上、低誘電率 ( $\epsilon_{33T} / \epsilon_0$ )、低誘電損失 ( $\tan \delta$ ) が小さい、例えば ( $\epsilon_{33T} / \epsilon_0 \approx 1000 \sim 2000$ ,  $\tan \delta \approx 0.1 \sim 1\%$  程度であり、高い機械的品質係数 ( $Q_m$ )、例えば  $Q_m \geq 1000$  以上、の特性を有した材料の開発が望まれている。

#### 〔課題を解決する為の手段〕

本発明者らは上記目的を達成する為に詳細に組成を検討した結果、一般式  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\{\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y}\}_{1-x/4}\text{O}_3$  で示されるペロブスカイト化合物に  $\text{MnO}_2$  を添加した組成が、上述の如く、高い圧電歪定数、低誘電率、低誘電損失、高い機械的品質係数を併せ持った組成物であることを見い出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明の要旨は、実質的に、一般式  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\{\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y}\}_{1-x/4}\text{O}_3$  で示されるペロブスカイト化合物（但し、 $0.03 \leq x \leq 0.07$ ,  $0.50 \leq y \leq 0.65$ ）に  $\text{MnO}_2$  を 1.0 重量% 以下添加した組成を主体とするアクチュエータ用圧電セラミック組成物に存する。

本発明の中で、La量  $x$  が 4 mol% / %、 $\text{MnO}_2$  添加量が 0.5 重量% の組成物（実施例 2）のものでは、横モードの圧電歪定数  $d_{31}$  が  $100 \times 10^{-12} \text{ C/N}$  を超え、且つ機械的品質係数  $Q_m$  が 2100 と非常に大きく、超音波モータなどの共振を利用した高周波駆動用材料として非常に好適である。

又、実施例 4 および 5 のものは、横モードの圧電歪定数  $d_{31}$  が  $130 \times 10^{-12} \text{ C/N}$ 、機械的品質係数  $Q_m \approx 1250$ 、誘電率  $\epsilon_{33T} / \epsilon_0 \approx 1350$ 、誘電損失  $\tan \delta \approx 0.4 \sim 0.5\%$  であり、 $\text{Mn}$  未添加の比較例 1 および 2 と比べて  $Q_m$  が約 20 倍、誘電損失が  $1/4 \sim 1/6$  と向上が達成されており、高周波駆動アクチュエータ材料として好適である。

尚、ここで La 量  $x$  が 7 mol% を超えるものは、キューリ温度が  $150^\circ\text{C}$  以下になってしまい、素子の使用温度の上限が  $70^\circ\text{C}$  以下となり、実用材料として適さない。また、逆に La 量  $x$  が 3 mol% に満たない場合には、横モードの圧電歪定数  $d_{31}$  が約  $50 \times 10^{-12} \text{ C/N}$  と非常に小さくなり、アクチュエータ用材料としては適さない。

$\text{Zr}$  量  $y$  が 5.0 mol% 未満のもの、および 6.5 mol% を超えるものは、ペロブスカイト結晶の相境界、モロ、フォトロビックバウンダリーより大きく  $\text{Zr} / \text{Ti}$  組成比がずれる為、 $d_{31}$  が低下してしまう。

又、 $\text{MnO}_2$  の添加量が 1 を超える場合には、焼結

時に異常粒成長が発生し、焼結密度が低下し、分極時絶縁破壊が生じる為、除外した。

尚、本発明の組成物において各成分の量的関係、特にLaとPb、Zr、Tiの量的関係は、前記一般式通りであることが勿論望ましいが、結果として得られた化合物がペロブスカイト構造を主体とし、全体として該ペロブスカイト構造の性質が全組成物を実質的に支配する限り、多少、組成が前記一般式からはずれる場合も、本発明の範囲に包含される。

本発明のセラミック組成物は、例えば、酸化物原料を所定の配合組成になるように秤量し、ボールミルなどで湿式混合した後、粉碎、1100°C ~ 1300°Cで焼結することによって得られる。

#### 【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、実施例により限定されるものではない。

#### 実施例1 ~ 10 および比較例1 ~ 2

純度99.9%以上の高純度酸化物原料、PbO、

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>を第1表に示した所定の量比に秤量後、ボールミルを用いて24時間湿式混合を行った。乾燥、成型処理後、900°Cで2時間仮焼し、その後乳鉢粉碎の後、ボールミルで再度24時間湿式粉碎した。得られた粉体をラバープレス法により静水圧成型した後、鉛霧閉気中で1250°Cで4時間焼成した。その後得られた焼結体をスライシングマシン用いて、円板状及び棒状に加工した後、Agペーストをスクリーン印刷し、550°Cで電極焼付けを行った。分極処理は、温度80~110°Cのシリコンオイル中で、電界強度2.0~4.0kV/mm、時間5~20分で行い、ベクトルインピーダンスアナライザーを用いて、共振-反共振法により、 $\epsilon_{33}T/\epsilon_0$ 、 $\tan\delta$ 、 $K_p$ 、 $Q_m$ 、 $K_{31}$ 、 $d_{31}$ の圧電諸物性を測定した。尚、ここで $\epsilon_{33}T/\epsilon_0$ 、 $\tan\delta$ は1kHzでの値を用いた。また、キューリ温度は、比誘電率の温度特性を測定し、比誘電率の極大より求めた。測定結果を第1表に示す。尚、第1表の中で、 $\epsilon_{33}T/\epsilon_0$ は1kHzでの誘電率、 $\tan\delta$ は1kHzでの

誘電損失、 $K_p$ は円板モードの電気機械結合係数、 $Q_m$ は機械的品質係数、 $K_{31}$ は横モードの電気機械結合係数、 $d_{31}$ は横モードの圧電歪定数（単位 $\times 10^{-12} \text{ C/N}$ ）、 $T_c$ はキューリ温度を示している。

第1表

組成 (mol%)			La	Zr	Ti	重りの量	誘電率	焼結密度	$\epsilon_{33}T/\epsilon_0$	$\tan\delta$	$K_p$	$Q_m$	$K_{31}$	$d_{31}$	$T_c$	絶縁破壊	低下の為の物性評価	348	221
実施例1	3	4	0.5	7.79		520	0.2	0.538	1750	0.318	70	223	115	105	225	181	111	348	221
"	2	4	"	7.71		888	0.4	0.556	2100	0.328	105	223	115	105	225	181	111	348	221
"	3	5	"	7.79		1100	0.4	0.585	1600	0.352	115	225	120	120	225	181	111	348	221
"	4	6	"	7.75		1350	0.4	0.600	1250	0.368	120	225	120	120	225	181	111	348	221
"	5	7	"	7.77		1350	0.4	0.585	1250	0.355	130	225	120	120	225	181	111	348	221
"	6	4	0.3	7.67		907	0.2	0.575	1150	0.296	90	225	110	110	225	181	111	348	221
"	7	4	0.7	7.81		967	0.4	0.556	1450	0.335	110	225	110	110	225	181	111	348	221
"	8	4	1.2	7.15		402	0.3	0.321	980	0.270	53	225	110	110	225	181	111	348	221
"	9	2	0.5	7.79		402	0.3	0.321	980	0.270	53	225	110	110	225	181	111	348	221
"	10	8	0.5	7.71		402	0.3	0.321	980	0.270	53	225	110	110	225	181	111	348	221
比較例1	4	6	0	7.71		1690	2.0	0.692	4032	2.5	68	348	51	51	0.416	348	221	348	221
"	2	6	0	7.70		4032	2.0	0.692	4032	2.5	68	348	51	51	0.416	348	221	348	221

(発明の効果)

本発明で得られる圧電セラミック組成物は、高い電気機械結合係数、高い圧電歪定数、低誘電率、低誘電損失、高い機械的品質係数を併せ持つており、数  $k \sim 100$  kHz の高周波用圧電アクチュエータ用材料として特に優れており、本発明の産業利用上への寄与は極めて大きい。

出願人 三菱化成株式会社

代理人 弁理士 長谷川 一

(ほか1名)